

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 63/553, C08F 299/04, C08L 67/07, C08F 290/02		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/25361 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Juli 1997 (17.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/05769 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. December 1996 (20.12.96) (30) Prioritätsdaten: 196 00 146.3 4. Januar 1996 (04.01.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIEGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BLUM, Rainer [DE/DE]; Rüdigerstrasse 64, D-67069 Ludwigshafen (DE). LO- ERZER, Thomas [DE/DE]; Am Schlössel 14, D-76829 Landau (DE). HEGEMANN, Günther [DE/DE]; An- dreasstrasse 23, D-22301 Hamburg (DE). BAUMGARTEN, Günther [DE/DE]; Telemannstrasse 54, D-20255 Hamburg (DE). (74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Frohwitter, Geissler & Partner, Theodor-Heuss- Anlage 12, D-68165 Mannheim (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: BR, CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.	
(54) Title: USE OF REACTIVE PREPOLYMERIC ORGANIC COMPOUNDS (54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON REAKTIVEN, PRÄPOLYMEREN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to the use of reactive prepolymeric organic compounds, containing structural units with at least one easily abstractable H atom with a maximum bonding energy of 397 kJ/mol and at least one ethylenic double bond, for cross-linking with or without radical-supplying initiators by heat, high-energy radiation or both together.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die Erfindung betrifft die Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen, die Struktureinheiten mit mindestens einem leicht abstrahierbaren H-Atom mit einer Bindungsenergie von maximal 397 kJ/mol und mindestens einer ethylenischen Doppelbindung enthalten, zur Vernetzung, mit oder ohne radikalliefernde Initiatoren, durch Wärme, energiereiche Strahlung oder Wärme und energiereiche Strahlung.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LX	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen

10 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung reaktiver, präpolymerer organischer Verbindungen zur Vernetzung, mit oder ohne radikalliefernde Initiatoren, durch Wärme, energiereiche Strahlung oder Wärme und energiereiche Strahlung.

Solche Stoffe können sowohl unter energiereicher Strahlung, bevorzugt UV-Licht, als auch radikalisch bei Raumtemperatur mit bekannten Kombinationen von Peroxyden und Co-Initiatoren wie z.B. Schwermetallsalzen, sowie durch Wärme mit thermisch radikalliefernden Startern wie Peroxyden, Azostartern oder C-C-labilen Verbindungen reagieren, d.h. weiterpolymerisieren oder vernetzen. Die genannten Methoden zum Reaktionsstart können auch in beliebiger Kombination verwendet werden, wobei sowohl die kombinierte Anwendung von thermisch erzeugten Radikalen mit durch UV-Licht erzeugten Radikalen als auch die Reaktion zu einem B-Zustand, d.h. einem teilreagierten Zustand, bei dem die Reaktion unterbrochen ist und später wieder gestartet werden kann, möglich ist.

Diese reaktiven Präpolymeren können als Lackbindemittel, Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe, Vergußmassen, Elektroisoliermassen, tagesthätbarbarer Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als Druckfarbenbindemittel,

Bindemittel für Faservliese, Klebemittel, Prepregs u. a.m. Verwendung finden.

Ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten des Dihydrodicyclopentadiens (DHCPD), die in der Regel gelöst in monomeren Reaktivverdünnern wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Allylphthalat, Acrylaten, Vinylaten o.ä. verwendet werden, sind Gegenstand zahlreicher Patente. Die Mitverwendung dieser Reaktivverdünner, die im Falle von z.B. Pulverlacken auch feste Stoffe sein können, wird nach dem Stand der Technik wegen der unzureichenden Homopolymerisationsfähigkeit der Malein- bzw. Fumarsäuredoppelbindungen für unumgänglich gehalten.

Die DE 31 07 450 bezieht sich auf ungesättigte Polyester mit Oligomeren des Cyclopentadiens als Endgruppen, die als Lösungen in ethylenisch ungesättigten Monomeren zur Herstellung von Formkörpern und Überzügen Verwendung finden können; deren Verwendung ohne Reaktivverdünner ist aus dieser Schrift jedoch nicht abzuleiten.

Die EP 101 585-A betrifft ungesättigte Polyesterharze, die durch Addition von Cyclopentadien an die Doppelbindung des Polyesters modifiziert und dann in Vinylmonomeren aufgelöst werden.

In der EP 118 786-A werden ungesättigte Polyesterharze beschrieben, die mit Dicyclopentadien modifiziert sind und in Vinyl- oder Allylmonomeren gelöst in einem zweistufigen Verfahren zu Formstoffen mit hoher Temperaturbeständigkeit gehärtet werden.

Auch die EP 260 688-A bezieht sich auf Polyesterharze, die in vinylischen Monomeren gelöst sind.

In der DE 32 30 924-A wird ein spezielles Verfahren zur Herstellung von in Vinylmonomeren gelösten Polyesterharzen mit Cyclopentadienstrukturen beschrieben.

5 Die EP 585 742-A betrifft Mischungen von festen Stoffen, die ungesättigte Polyesterharze und Polyurethanacrylatharze enthalten. Diese Mischungen sind als Pulverlacke geeignet, die nach dem Aufschmelzen in Gegenwart von UV-Initiatoren unter UV-Licht vernetzen.

10 In der EP 0684284-A1 werden synergistische Mischungen aus ungesättigten Polyetheresterharzen und Dicyclopentadienpolyesterharzen beschrieben, die in Styrol gelöst und in Gegenwart von peroxidischen Katalysatoren gehärtet werden.

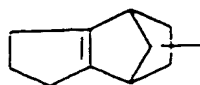
15 In der DE-A-15 70 273 sind Polyester beschrieben, die endständig 5- oder 6-gliedrige Imidringe, z.B. abgeleitet von Tetrahydrophthalsäureimidoethanol, aufweisen und gelöst in ungesättigten Monomeren verwendet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen, die Struktureinheiten mit mindestens einem leicht abstrahierbaren H-Atom mit einer Bindungsenergie von maximal 397kJ/mol und mindestens einer ethylenischen Doppelbindung enthalten, zur Vernetzung, mit oder ohne radikalliefernde Initiatoren, durch Wärme, energiereiche Strahlung oder Wärme und energiereiche Strahlung.

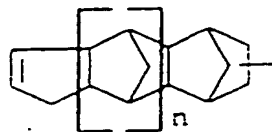
25 Bevorzugt sind dabei solche reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen, die als leicht abstrahierbare H-Atome, H-Atome in α -Stellung zu einer Doppelbindung (allylständige Wasserstoffe) enthalten, insbesondere solche, die die leicht abstrahierbaren Wasserstoffatome über Strukturen der Formeln (I), (II), (III) und/oder (IV) in die Präpolymeren eingebaut enthalten,

30

5



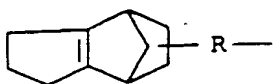
(I)



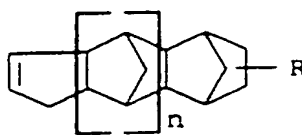
(II)

n = 1 bis 10

10



(III)



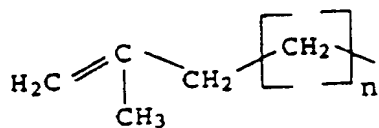
(IV)

n = 1 bis 10

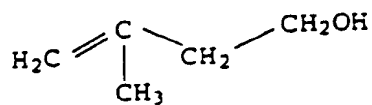
15

wobei -R- für Sauerstoff oder einen zweiwertigen Rest mit einer oder mehreren Ester-, Amid-, Urethan-, Ketongruppen oder eine salzartige Bindung steht, oder über Strukturen der Formeln (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X) oder über Ester des Isoprenols (Va)

20



(V)

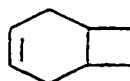


(Va)

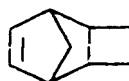
25

mit n = 1 bis 20,

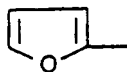
30



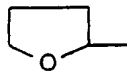
(VI)



(VII)



(VIII)



(IX)



(X)

eingebaut sind.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen können ungesättigte Polyesterharze auf Basis von α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren sein, in die mindestens eine der Gruppen mit leichtabstrahierbaren H-Atomen der Formeln (I) bis (X) eingebaut ist, sein oder Gemische aus ungesättigten Polyesterharzen auf Basis von α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren ohne Gruppen mit leichtabstrahierbaren H-Atomen und präpolymeren organischen Verbindungen, die Gruppen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen eingebaut enthalten.

Diese präpolymeren organischen Verbindungen können sich auch von monofunktionellen Alkoholen, polyfunktionellen Alkoholen, deren Alkoxylierungsprodukten, Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen, Polytetrahydrofuran und/oder Polycaprolakton ableiten, die terminal über Ester α,β -olefinisch ungesättigter Dicarbonsäuren gebundene Strukturteile mit leicht abstrahierbaren H-Atomen enthalten.

Bevorzugt ist insbesondere die Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen, die bei Raumtemperatur flüssig sind oder Erwei-

chungsbereiche nach DIN 53180 von unter 130°C aufweisen, bei einer Viskosität von unter 100.000 mPas bei 100°C und dabei mindestens 24 Stunden viskositätsstabil sind, bei einer Temperatur, bei der sie eine Viskosität von maximal 10.000 mPas aufweisen und bei der Verarbeitung geschmolzen oder erwärmt werden können.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren Stoffe können entweder für sich allein oder zusammen mit anderen Bindemitteln und/oder organischen und/oder anorganischen Füllstoffen, als Lackbindemittel, Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe, Vergußmassen, Elektroisoliermassen für elektrische Wicklungen, Drahtlacke zur Isolierung von Wicklungsdrähten in der Elektrotechnik, tageslichthärtbare Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als Druckfarbenbindemittel, Klebemittel, als Bindemittel für geordnete und wirre, flächige oder beliebig geformte Faserträgermaterialien aus organischen oder anorganischen Stoffen verwendet werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen können mit üblichen radikalliefernden Stoffen, C-C-labilen Stoffen und Reaktionsbeschleunigern, Stabilisatoren sowie weiteren Zusatzstoffen aus der Gruppe Viskositätsregler, Verlaufs- und Glanzverbesserer zusammen eingesetzt werden.

Außerdem können die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen bei der Härtung zusammen mit einem oder mehreren an sich bekannten Härtungsmechanismen aus der Gruppe Vernetzung mit polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen und polyfunktionellen Epoxyden eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen enthalten Struktureinheiten mit mindestens einem leicht abstrahierbaren H-Atom mit einer Bindungsenergie von maximal 397 kJ/mol und mindestens einer ethylenischen Doppelbindung.

5

Angaben zur Bindungsenergie sind literaturbekannt und z.B. zu entnehmen Morrison, Robert Thornton, Organic Chemistry (Tabelle: Homolytic Bond Dissociation Energies auf der Innenseite des Umschlags) in Library of Congress Cataloging-in-Publication Data ISBN0-205-08453-2 (1987) by Allyn and Bacon, Inc. A. Division of Simon & Schuster, Newton, Massachusetts, U.S.A.

10

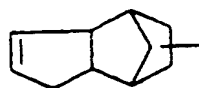
Diese Reaktionspartner können im gleichen Molekül enthalten sein. Die reaktiven, präpolymeren Stoffe (organischen Verbindungen) können aber auch aus Mischungen von Präpolymeren bestehen, welche nur die leicht abstrahierbaren H-Atome enthalten, mit Präpolymeren, die nur die ethylenischen Doppelbindungen tragen. Weiter ist es möglich, bei der Härtung einen oder mehrere an sich bekannte Härtungsmechanismen mitzuverwenden, z.B. Covernetzung mit polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen, wie Melamin-, Harnstoff- oder Benzoguanaminformaldehydharze, polyfunktionellen Epoxyden u.a.. Die zusätzlich anwendbaren Vernetzungsmechanismen können auch zur Ausbildung sich durchdringender Netzwerke in den Überzügen führen, wodurch oft spezielle, wünschenswerte Eigenschaften, z.B. besonders hohe Chemikalienfestigkeit, erreicht werden.

20

25

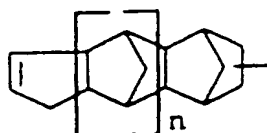
Die erfindungsgemäßen Struktureinheiten mit mindestens einem leicht abstrahierbaren H-Atom mit einer Bindungsenergie von maximal 397kJ /mol sind z.B. eingebaut über Strukturen der Formeln (I) bis (IV), die sich von Dihydrodicyclopentadien ableiten.

30

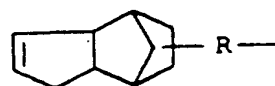


(I)

5

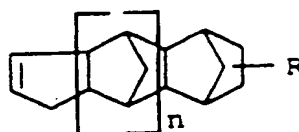


(II)

 $n = 1 \text{ bis } 10$ 

(III)

10



(VI)

 $n = 1 \text{ bis } 10$

15 wobei -R- steht für Sauerstoff oder einen zweiwertigen Rest mit einer oder mehreren Ester-, Amid-, Urethan-, Ketongruppen oder eine salzartige Bindung.

Weitere Strukturen, die über die leicht abstrahierbare H-Atome in die
 20 erfingungsgemäßen Stoffe eingebaut sein können, sind z.B. Reste aus der Gruppe der Isoalkyle, Aminoisoalkyle, Cycloisoalkyle, Cycloisoalkyle mit einem oder mehreren Heteroatomen, Isoalkylaryle oder Strukturen der folgenden Formeln, worin

25 $n = 2 \text{ oder } 3$

R^2 = ein bivalenter aliphatischer oder aromatischer Rest, beispielsweise mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, oder eine Einfachbindung

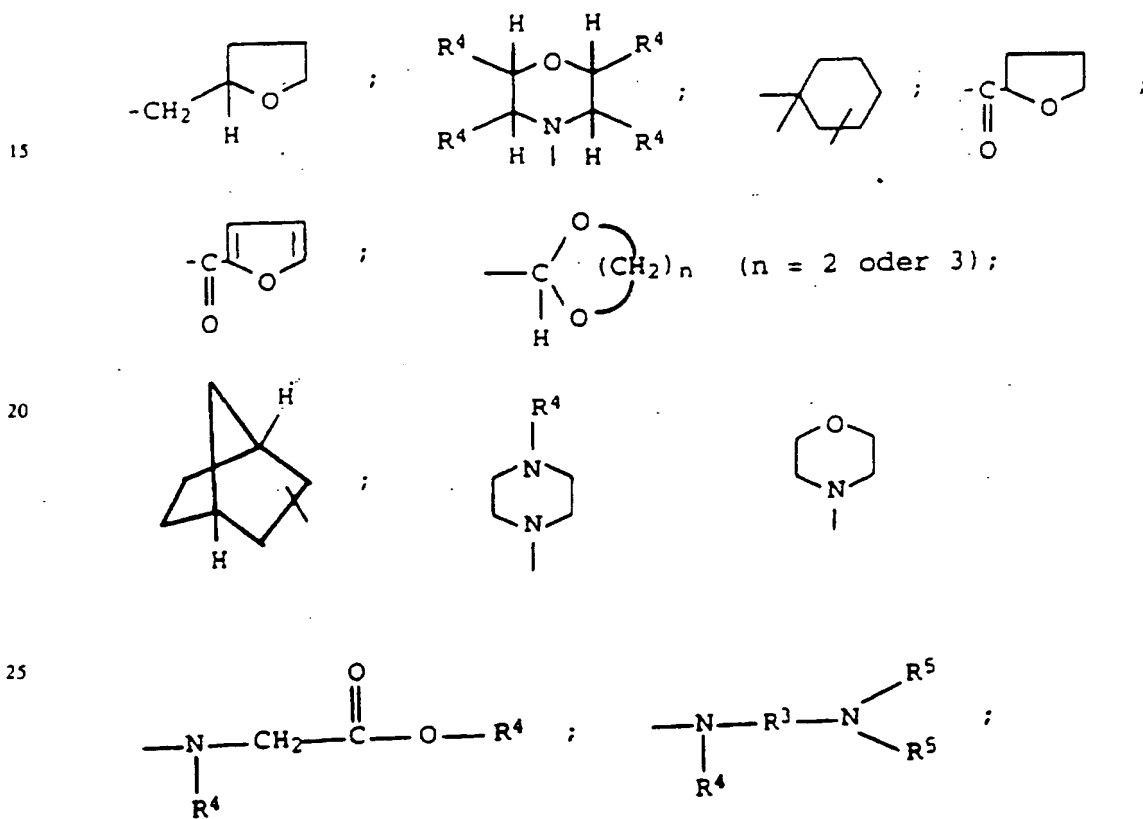
R^3 = ein bivalenter aliphatischer, cycloaliphatischer, heterocyclischer oder aromatischer Rest, der gegebenenfalls substituiert ist, oder eine Einfachbindung

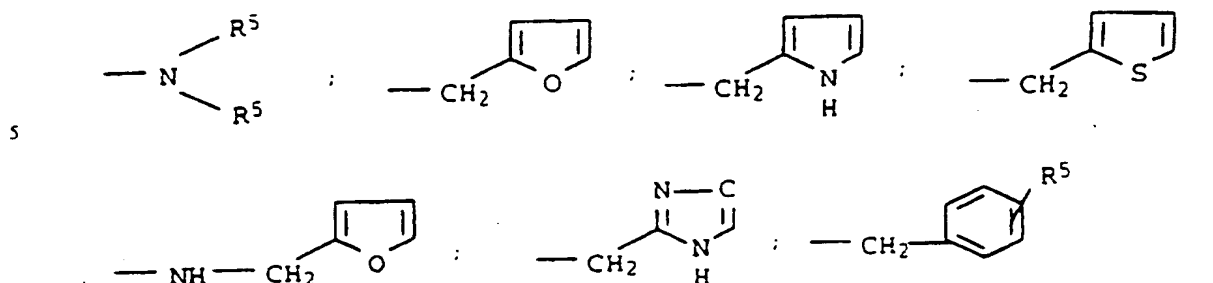
5 R^4 = H, geradekettiges oder verzweigtes Alkyl, beispielsweise mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, halogensubstituiertes Aryl oder Isoamylphenyl

R^5 = Alkyl, halogensubstituiertes Alkyl, halogensubstituiertes Aryl oder Isoamylphenyl

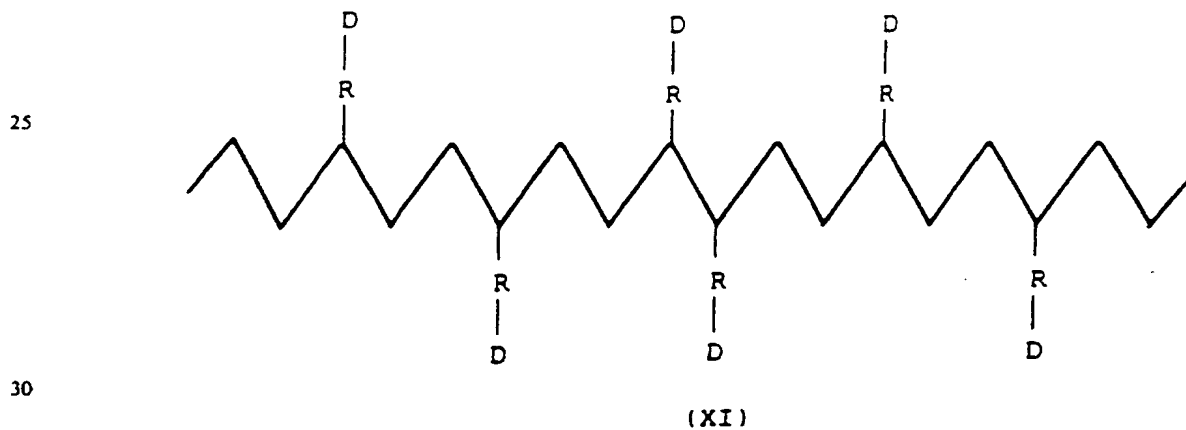
10

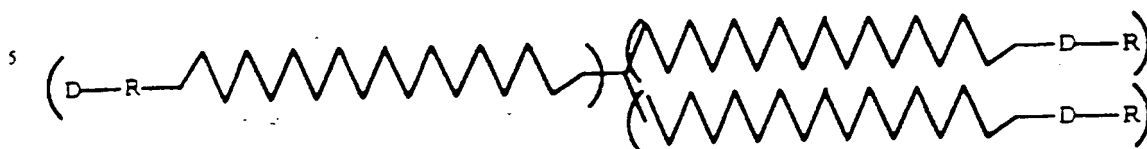
bedeutet, beispielsweise





Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen können sowohl linear als auch einfach oder mehrfach verzweigt sein und haben beispielhaft die in den Formeln (X) und (XI) wiedergegebenen Strukturen, worin -R- für eine Brückengruppe oder Einfachbindung und D- für eine Struktur mit leicht abstrahierbaren H-Atomen steht. Die ethylenischen Doppelbindungen können dabei sowohl in den Resten -R- als auch an anderer Stelle im Molekül vorhanden sein oder in beliebigen präpolymeren Stoffen ohne die Reste D-, die mit präpolymeren Stoffen gemischt sind, die Gruppen D- enthalten. Die in den Formeln (XI) und (XII) wiedergegebenen Strukturen sollen lediglich beispielhaft das Prinzip verdeutlichen.

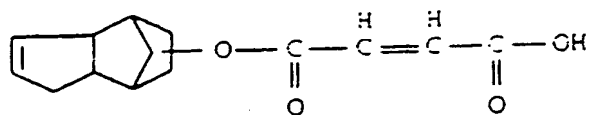




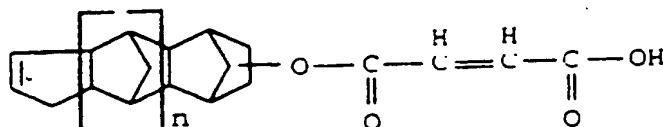
Gut zugänglich sind insbesondere Stoffe, bei denen -R- für eine Estergruppe steht und die durch Addition von Dicyclopentadien (DCPD) an polyfunktionelle Polycarbonsäuren erhalten werden können. Für einen hohen Umsatz
15 kann dabei die Verwendung von Katalysatoren, z.B. Bortrifluoridetherat notwendig sein.

Sehr leicht zugänglich sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und
20 Wasser an DCPD gemäß den Formeln (XIII) und (XIV).

Bei Addukten der Formeln (XIII) und (XIV) und bei erfindungsgemäßen reaktiven, präpolymeren Stoffen, die auf diesen beruhen, wird nicht zwischen den Isomeren Fumarsäure und Maleinsäure unterschieden, es bilden sich in
25 Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen unterschiedliche Anteile der Isomeren. Beliebige Mischungen liegen innerhalb des Anspruchs der vorliegenden Erfindung.



(XIII)

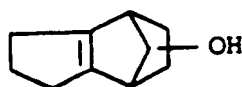


(XIV)

n = 1 bis 10

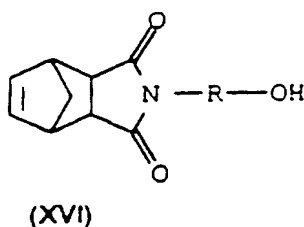
Mit diesen Stoffen sind die erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffe durch Umsetzung mit carboxylreaktiven Polymeren leicht erhältlich. Solche carboxylreaktiven Polymere sind z.B. mono- und polyfunktionelle polymere Hydroxyverbindungen, Carbonsäureester von mono- und polyfunktionellen polymeren Hydroxylverbindungen, mono- und polyfunktionelle polymere Epoxyde, hydroxyfunktionelle natürliche Öle und Harze, epoxidierte natürliche Öle und Harze, mono- und polyfunktionelle polymere Isocyanate sowie mono- und polyfunktionelle polymere Amine.

Dihydrodicyclopentadienol der Formel (XV) und Isoprenol der Formel (Va) sind kommerziell verfügbar und können zum Aufbau der erfindungsgemäßen Stoffe durch Umsetzung mit Stoffen, die mit OH-Gruppen reaktiv sind, eingesetzt werden.



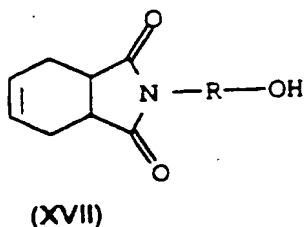
(XV)

Weiter können Gruppen mit allylständigen Wasserstoffatomen eingeführt werden über die Imide von zyklischen ungesättigten Dicarbonsäuren mit Aminocarbonsäuren oder Aminoalkoholen. Beispiele zeigen die Formeln (XVI) und (XVII). Weitere Stoffe mit leicht abstrahierbaren H-Atomen und OH-Gruppen sind Endometylentetrahydrophthalsäure und deren Abkömmlinge wie Methylendometylentetrahydrophthalsäure oder Endometylentetrahydrophthalsäureimide der Formel (XVI)



15

und Tetrahydrophthalsäure und deren Abkömmlinge wie Methyltetrahydrophthalsäure und Tetrahydrophthalsäureimide der Formel (XVII)

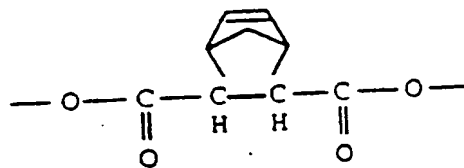


25

Diese sind zum Aufbau der erfindungsgemäßen Stoffe durch Umsetzung mit Stoffen, die mit OH-Gruppen reaktiv sind, geeignet.

30

Enthalten die erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffe Doppelbindungen in der Polymerkette, z.B. als Maleinsäure- oder Fumarsäure- oder Itaconsäureester, so werden durch Pfropfung mit Cyclopentadien Endomethylen-tetrahydrophthalsäurereststrukturen der Formel (XVIII) erzeugt, die ebenfalls erfindungsgemäß leicht abstrahierbare H-Atome aufweisen.



Weiter werden Abkömmlinge zyklischer Dicarbonsäuren mit allylständigem Wasserstoff durch Diels-Alder-Reaktion von maleinsäurehaltigen Polyestern mit weiteren Dienen wie Butadien oder Pentadien erhalten.

Eine wichtige Klasse von erfindungsgemäß einzusetzenden Stoffen sind die Ester von Stoffen der Formeln (XIII) und (XIV) sowie der Malein- und Fumarsäurehalbester des Isoprenols mit alkoxylierten Mono- und Polyolen, wobei jeweils zwischen 2 und 2000 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxideinheiten pro Molekül eingebaut sein können, wie z.B. ethoxyliertem oder propoxyliertem Trimethylolpropan, ethoxyliertem oder propoxyliertem Pentaerythrit, ethoxyliertem oder propoxyliertem Glycerin, Polyethylenglykolmonoalkylether, Polypropylenglykolmonoalkylether, Polyester- und Polyetherpolyolen vom Typ Polyethylenoxyd, Polypropylenoxyd, Polytetrahydrofuran und Polycaprolacton. Die Einführung einer molekülinhärenten Strukturviskosität und eine verbesserte Elastizität der ausgehärteten Stoffe wird durch den Einbau von langkettigen Polyethylenterephthalateinheiten oder Polybutadiendiol erreicht. Ebenso

kommen Ester der genannten Hydroxyverbindungen mit den Halbestern von Alkoholen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen in Frage, z.B. Furfurylalkohol, Tetrahydrofurfurylalkohol, 1-Alkylalkenole oder Stoffen laut Formeln (XVI) und (XVII) mit Dicarbonsäuren, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Phthalsäure und deren Isomeren in Betracht.

Durch die Art der Alkoxylierungsmittel und den Grad der Alkoxylierung lassen sich bei solchen erfindungsgemäßen Stoffen auch Eigenschaften der Endprodukte wie z. B. Härte, Hydrophilie und Elastizität steuern. Die Polyole können dabei auch nur z.T. verestert sein, wobei die restlichen Hydroxylgruppen entweder frei bleiben oder mit anderen Stoffen, mit oder ohne leicht abstrahierbaren H-Atomen, verestert oder verethert oder mit anderen reaktiven Stoffen umgesetzt sein können. Hierfür kommen z.B. Isocyanate oder Epoxyde in Frage. Weiter sind von Bedeutung hydroxylgruppenhaltige natürliche Öle wie z.B. Rizinusöl. Eine weitere wichtige Stoffklasse sind ungesättigte Polyesterharze auf Basis von α,β -ungesättigten Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und/oder Citraconsäure mit Struktureinheiten mit leicht abstrahierbaren H-Atomen. Wie bereits oben erwähnt, sind ungesättigte Polyesterharze mit Struktureinheiten des DCPD's, die gelöst in monomeren Reaktivverdünnern wie Styrol, α -Methylstyrol, Vinyltoluol, Allylphthalat, Acrylaten, Vinylaten o.ä. verwendet werden, Gegenstand zahlreicher Patente. Die Mitverwendung dieser Reaktivverdünner, die im Falle von z.B. Pulverlacken auch feste Stoffe sein können, wird nach dem Stand der Technik wegen der unzureichenden Homopolymerisationsfähigkeit der Malein- bzw. Fumarsäuredoppelbindungen für unumgänglich gehalten.

Ungesättigte Polyesterharze im Sinne der vorliegenden Erfindung sind an sich bekannte Polyester, die Struktureinheiten mit leicht abstrahierbaren H-Atomen enthalten. Der Aufbau der erfindungsgemäß zu verwendenden

Polyester erfolgt nach Verfahren des bekannten Standes der Technik zur Herstellung von Polyestern, in der Regel durch Polykondensation von mehrfach funktionellen Hydroxylverbindungen mit mehrfach funktionellen Säuren bzw. deren Anhydriden bei höheren Temperaturen. Weiter ist es oft vorteilhaft, von den Estern solcher Stoffe auszugehen, und die Polyester durch Umesterung bei höheren Temperaturen zu erzeugen, weil solche Umesterungen in einigen Fällen leichter und schneller ablaufen als die direkte Veresterung. Weiter können durch (Mit)-Verwendung von mehrfach funktionellen Aminen auch Bindemittel mit Amidstrukturen erhalten werden. Auch die Mitverwendung monofunktionaler Einsatzstoffe ist möglich, z.B. um das Molekulargewicht zu regulieren. Die im folgenden aufgeführten Einsatzstoffe sollen lediglich als Beispiele zur Verdeutlichung der Erfindung dienen.

Geeignete Einsatzstoffe sind z.B.: Di- und Polycarbonsäuren, wie Adipinsäure, Korksäure, Phthalsäureisomere, Tetrahydrophthalsäure, Endomethylen-tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Trimellithsäure, Pyromellithsäure, Di- und Polyole, wie Ethylenglykol, Polyethylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiolisomere, Hexandiol, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Glyzerin, Pentaerythrit, BisphenolA, hydriertes BisphenolA, OH-polyfunktionelle Polymere, wie hydroxylgruppenmodifizierte Polybutadiene oder hydroxylgruppen-tragende Polyurethanpräpolymere und Epoxydharze, polyfunktionelle Naturstoffe oder deren Folgeprodukte wie Leinölfettsäure. Von Bedeutung sind auch alkoxylierte OH-funktionelle Stoffe, z.B. die Ethoxylierungs- und Propoxylierungsprodukte der genannten Polyole.

Auch die Einführung von Amid- und Imidstrukturen ist gemäß DE--A-15700323 bekannter Stand der Technik. Solche Polyesteramide oder Polyesterimide können besondere Anforderungen, z.B. bezüglich der Wärmebeständigkeit, häufig besser erfüllen als reine Polyester. Der Aufbau der

Polyester im Rahmen der vorliegenden Erfindung, mit speziellen Anforderungen z.B. an Härte, Elastizität, Viskosität bzw. Erweichungspunkt erfolgt nach den dem Fachmann bekannten Regeln. So ist es z.B. dem Fachmann bekannt, die Elastizität ausgehärteter Polyesterharze durch die Kettenlänge der Polyole oder Polycarbonsäuren zu variieren. Zum Beispiel sind Polyesterharze, die mit Hexandiol oder Adipinsäure aufgebaut sind, flexibler als solche auf Basis Phthalsäure und Ethylenglykol. Weiter ist die Steuerung der Eigenschaften über die Mitverwendung von polyfunktionellen Stoffen, die Verzweigung in den Polyestermolekülen erzeugen, wie Trimellithsäure oder Trimethylolpropan, dem Fachmann bekannt. Die Art der Einführung von Strukturteilen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen in die Polyester kann dabei z.B. über die Mitverwendung von einkondensierbaren Ausgangsstoffen, welche leicht abstrahierbare H-Atome tragen, erfolgen. Leicht und kostengünstig zugängliche Ausgangsstoffe dieser Art sind die Addukte von Maleinsäureanhydrid und Wasser an DCPD, laut Formeln (XIII) und (XIV), die zum Aufbau der Polyester mit eingesetzt werden können.

Weiter kann Dihydrodicyclopentadienol laut Formel (XV) beim Aufbau der Polyester mitverwendet werden, wodurch ebenfalls Strukturen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen eingeführt werden.

Weitere Stoffe zum Aufbau von Polyestern mit Strukturteilen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen sind z.B. 1-Methylalkenole, Tetrahydrophthalsäureaminoalkanole laut Formel (XVI), Endomethylen tetrahydrophthalsäureaminoalkanole laut Formel (XVII), Isoprenol, Furfurol und Tetrahydrofurfurol.

Die meisten ungesättigten Polyester sind sehr hochviskose oder feste Harze. Ein besonderer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Mitverwendung erfindungsgemäßer Stoffe der Formeln (XI) und (XII), die keine üblichen Polyesterharze und z.T. niedrigviskose Flüssigkeiten mit sehr hohem Siede-

punkt sind; sie stellen also speziell auf die erfindungsgemäßen Systeme abgestimmte Reaktivverdünner dar, ohne die Nachteile der bekannten acrylisch oder vinylisch ungesättigten monomeren Reaktivverdünner wie z.B. Styrol oder monomere Acrylate. Diese Stoffe tragen mehrfach die reaktiven Gruppen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen oder enthalten diese Gruppen in hoher molarer Konzentration, im Falle von Monoestern niedriger Alkohole oder Diolen mit Stoffen der Formeln (XIII) und (XIV); sie sind somit hochreaktive Vernetzer, die in vielen Fällen allein verwendet werden können, die aber bevorzugt anteilig in üblichen linearen oder niedrigverzweigten Polyesterharzen enthalten sind.

Damit ist es möglich, den anwendungstechnisch wichtigen Erweichungs- bzw. Viskositätsbereich einzustellen, ohne daß dadurch bei Verarbeitung und Härtung höhere Emissionen generiert werden. So können Polyester mit relativ hoher Schmelzviskosität und hohem Erweichungspunkt für die vorliegende Erfindung verwendet und die gewünschte niedrige Verarbeitungsviskosität durch Zugabe dieser Stoffe eingestellt werden. Es können auch Polyester mitverwendet werden, die an sich schon bekannt sind. Die Reaktivität der Stoffe mit sich selbst, und besonders die erfindungsgemäßen reaktiven Mischungen von ungesättigten Polyesterharzen mit polyfunktionellen Stoffen, die keine Polyester sind, und den Formeln (XIII) und (XIV) entsprechen, zur Vernetzung ohne die Mitverwendung von monomeren oder auch polymeren Reaktivverdünnern, sind neu.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden reaktiven, präpolymeren Stoffe können nach Zusatz von Stoffen, die beim Erhitzen Radikale bilden, thermisch härten. Bekannte Radikalbildner sind z.B. Peroxide, Azoverbindungen, Azide und C-C-labile Stoffe. Eine erhebliche Beschleunigung der Härtung, bzw. Absenkung der Härtungstemperatur, ist mit Metallcointiatoren wie z.B. Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Nickel- oder Bleiverbindungen möglich.

Weiter weisen die erfindungsgemäßen Polymere in Gegenwart von UV-Initiatoren vom Typ der α -Spalter (Norrish-Typ1) oder der H-Donor/Akzeptor-Systeme (Norrish-Typ2) eine hohe UV-Empfindlichkeit auf.

5 Es ist auch möglich, erfindungsgemäß zu verwendende Stoffe herzustellen, die eine erhöhte Lichtempfindlichkeit dadurch aufweisen, daß sie im Molekül H-Akzeptor-Gruppen tragen, die z.B. eingebaut werden können über hydroxyfunktionelle Phenonverbindungen, wie z.B. Hydroxy- oder Bishydroxy-Benzophenon.

10 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Stoffe können für sich allein oder zusammen mit anderen Bindemitteln und/oder organischen und/oder anorganischen Füllstoffen, als Lackbindemittel, Überzugsmassen, zur Herstellung kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe, Ver-
15 gußmassen, Elektroisiermassen, tageslichthärter Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als Druckfarbenbindemittel, Klebemittel, als Bindemittel für geordnete und wirre, flächige oder beliebig geformte Fas-
erträgermaterialien aus organischen oder anorganischen Stoffen eingesetzt werden.

20 Die erfindungsgemäßen Stoffe sind in der Regel flüssig und können direkt verwendet werden. Sind sie zu hochviskos zur Verarbeitung oder fest, können sie auch erwärmt, geschmolzen oder in Lösemittel gelöst oder in Wasser dispergiert angewendet werden.

25

Beispiel 1

In einem Rührkolben mit Heizung und Destilliervorrichtung wurden eingewo-
gen

30

661,10 g Dicyclopentadien (5,0 Mol) und
490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol).

Die Mischung wurde unter einem leichten Stickstoffstrom auf 125°C erhitzt
5 und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

95,00 g Wasser (5,0 Mol + 5 g)

zugegeben. Es wurde bei 125°C eine Stunde nachreagieren lassen. Es bildete
10 sich eine Monocarbonsäure der Formel (XIII), die leicht abstrahierbare
H-Atome aufweist. Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann
wurden zugegeben

1730,00 g Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und Ethylen-
15 oxyd mit einer OH-Zahl von 165
4,00 g Dibutylzinndilaurat und
4,00 g Hydrochinon.

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt.
20 Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C
erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert. Es resultierte
eine hochviskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl von 18.

Beispiel 2

25

In einem Rührkolben mit Heizung und Destilliervorrichtung wurden

490,80 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol) eingewogen,

unter einem leichten Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt und dann über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

444,80 g Isoprenol (5,1 Mol)
(2-Methyl-buten-1-ol-4)

5

zugegeben. Dabei erfolgte eine leicht exotherme Reaktion. Man ließ noch bei 125°C eine Stunde nachreagieren. Es wurde ein Halbester von Maleinsäure/Fumarsäure mit Isoprenol gebildet, der leicht abstrahierbare H-Atome aufweist. Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden

10

1730,00 g Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 165

15

4,00 g Dibutylzinndilaurat und
4,00 g Hydrochinon.

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert. Es resultierte

20

eine hochviskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl von 26.

Beispiel 3

In einem Rührkolben mit Heizung und Destilliervorrichtung wurden eingewo-

25

gen

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol) und
913,10 g Tetrahydrophthalsäureaminoethanol (5,1 Mol)
(Stoff laut Formel(XVII) mit $R = -C_2H_4-$)

30

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde aufgeheizt, ab ca. 70°C schmolz der Kolbeninhalt und es entwickelte sich eine exotherme Reaktion. Nach Abklingen der Reaktion wurde auf 125°C für eine Stunde nachgeheizt. Es wurde ein Halbester von Maleinsäure/Fumarsäure mit Tetrahydrophthalsäureaminoethanol gebildet, der leicht abstrahierbare H-Atome aufweist.

Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden zugegeben

1730,00 g Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und
Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 165 und
4,00 g Dibutylzinndilaurat.

Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert. Es resultierte ein weiches Harz mit einer Säurezahl von 31.

Vergleichsbeispiel

In einem Rührkolben mit Heizung und Destilliervorrichtung wurden

490,30 g Maleinsäureanhydrid (5,0 Mol)

eingewogen und unter einem leichten Stickstoffstrom auf 100°C erhitzt.

Dann wurde über einen Tropftrichter innerhalb einer Stunde

775,20 g 1,3-Phenoxypropanol (5,1 Mol)

zugegeben, wobei eine leicht exotherme Reaktion erfolgte. Man ließ noch bei 125°C eine Stunde nachreagieren. Es wurde der Halbester von Mal-

einsäure/Fumarsäure mit 1,3-Phenoxypropanol gebildet, der keine leicht abstrahierbaren H-Atome aufwies. Der Kolbeninhalt wurde auf 70°C abgekühlt. Dann wurden zugegeben

- | | | |
|---|-----------|---|
| 5 | 1730,00 g | Ethoxylierungsprodukt aus Trimethylolpropan und Ethylenoxyd mit einer OH-Zahl von 165 |
| | 4,00 g | Dibutylzinndilaurat und |
| | 4,00 g | Hydrochinon |

10 Unter einem leichten Stickstoffstrom wurde rasch auf 120°C aufgeheizt. Dann wurde innerhalb von 6 Stunden die Temperatur allmählich auf 190°C erhöht und das entstehende Kondensationswasser abdestilliert. Es resultierte eine mittelviskose Flüssigkeit mit einer Säurezahl von 18.

15 Prüfung der in den vorstehenden Beispielen und im Vergleichsbeispiel
hergestellten Produkte auf Härbarkeit

Die Verbindungen gemäß Beispiel 1 bis 3 und Vergleichsbeispiel wurden zur besseren Handhabbarkeit 80%ig in Metylethylketon gelöst. Den Lösungen wurden 4% t.-Butylperbenzoat und 3% Benzophenon, bezogen auf die Gesamtmenge der gelösten Stoffe, zugesetzt.

Die Lösungen wurden auf Stahlbleche in einer Schichtdicke von ca. $80\mu\text{m}$ aufgerakelt. Von den Filmen wurde das Lösemittel innerhalb von 3 Stunden im Vakuum bei 40°C entfernt. Es resultierten klebrige Filme. Die Filme wurden zunächst mit einer Quecksilberdrucklampe mit einer Energie von $80\text{mW}/\text{cm}^2$ für 240 Sekunden bestrahlt. Dabei bildete sich bei den erfindungsgemäßen Beispielen eine klebfreie Haut, unter der noch klebrige Bestandteile vorhanden waren; die Klebrigkeit des Produktes des Vergleichsbeispiels hatte sich nicht geändert. Die Bleche wurden danach in einem Ofen

bei 180°C 30 Minuten eingebrannt. Nach dem Abkühlen wurden bei den erfindungsgemäßen Beispielen harte, ethanolbeständige, biege feste Filme erhalten; die Klebrigkeit des Produktes des Vergleichsbeispiels hatte sich auch durch das Einbrennen kaum verringert.

Patentansprüche

5

1. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen, die Struktureinheiten mit mindestens einem leicht abstrahierbaren H-Atom mit einer Bindungsenergie von maximal 397 kJ/mol und mindestens einer ethylenischen Doppelbindung enthalten, zur Vernetzung, mit oder ohne radikalliefernde Initiatoren, durch Wärme, energiereiche Strahlung

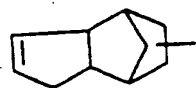
10

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome, H-Atome in α -Stellung zu einer Doppelbindung (allylständige Wasserstoffe) sind.

15

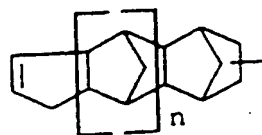
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome über Strukturen der Formeln (I), (II), (III) und/oder (IV) in die Präpolymere eingebaut sind.

20

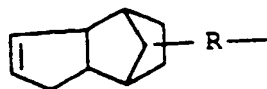


(I)

25

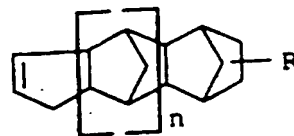


(II)

 $n = 1$ bis 10

(III)

30

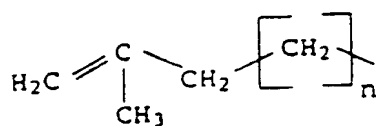


(IV)

 $n = 1$ bis 10

wobei -R- für Sauerstoff oder einen zweiwertigen Rest mit einer oder mehreren Ester-, Amid-, Urethan-, Ketongruppen oder eine salzartige Bindung steht:

4. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome über Strukturen der Formel (V)

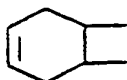


mit $n = 1$ bis 20

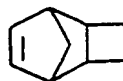
(V)

oder über Ester des Isoprenols eingebaut sind.

5. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome über Strukturen der Formel (VI) oder (VII)



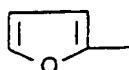
(VI)



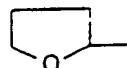
(VII)

eingebaut sind.

6. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome über Strukturen der Formel (VIII) und/oder (IX) eingebaut sind.

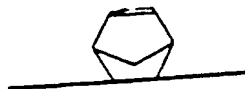


(VIII)



(IX)

7. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die leicht abstrahierbaren H-Atome über Strukturen der Formel (X) eingebaut sind.



(X)

8. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die präpolymeren, organischen Verbindungen ungesättigte Polyesterharze auf Basis von α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren sind, in die mindestens eine der Gruppen mit leichtabstrahierbaren H-Atomen der Formeln (I) bis (X) eingebaut ist.

9. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die präpolymeren organischen Verbindungen Gemische aus ungesättigten Polyesterharzen auf Basis von α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren ohne Gruppen mit leichtabstrahierbaren H-Atomen

und präpolymeren organischen Verbindungen, die Gruppen mit leicht abstrahierbaren H-Atomen eingebaut enthalten.

10. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen
nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie
sich von monofunktionellen Alkoholen, polyfunktionellen Alkoholen,
deren Alkoxylierungsprodukten, Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen,
Polytetrahydrofuran und/oder Polycaprolakton ableiten, die terminal
über Ester α,β -olefinisch ungesättigten Dicarbonsäuren gebundene Struk-
turteile mit leicht abstrahierbaren H-Atomen enthalten.

11. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen
nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß
sie bei Raumtemperatur flüssig sind oder Erweichungsbereiche nach DIN
53180 von unter 130°C aufweisen, bei einer Viskosität von unter
100.000 mPas bei 100°C und dabei mindestens 24 Stunden viskositäts-
stabil sind, bei einer Temperatur, bei der sie eine Viskosität von
maximal 10.000 mPas aufweisen und bei der Verarbeitung geschmolzen
oder erwärmt werden.

12. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen
nach einem der vorhergehenden Ansprüche allein oder zusammen mit
anderen Bindemitteln und/oder organischen und/oder anorganischen
Füllstoffen, als Lackbindemittel, Überzugsmassen, zur Herstellung
kompakter oder zelliger, verstärkter oder unverstärkter Formstoffe,
Vergußmassen, Elektroisoliermassen für elektrische Wicklungen, Draht-
lacke zur Isolierung von Wicklungsdrähten in der Elektrotechnik, tages-
lichthärtbare Straßenmarkierungsfarben, Dicht- und Überzugsmittel, als
Druckfarbenbindemittel, Klebemittel oder als Bindemittel für geordnete

und wirre, flächige oder beliebig geformte Faserträgermaterialien aus organischen oder anorganischen Stoffen.

- 5 13. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie übliche radikalliefernde Stoffe, C-C-labile Stoffe und Reaktionsbeschleuniger, Stabilisatoren sowie weitere Zusatzstoffe aus der Gruppe Viskositätsregler, Verlaufs- und Glanzverbesserer enthalten.
- 10 14. Verwendung von reaktiven, präpolymeren organischen Verbindungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Härtung ein oder mehrere an sich bekannte Härtungsmechanismen aus der Gruppe Covernetzung mit polyfunktionellen Isocyanaten, Aminoplastharzen und polyfunktionellen Epoxyden mitverwendet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

P 96/05769

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G63/553 C08F299/04 C08L67/07 C08F290/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C08F C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 166 449 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 2 January 1986 see page 11, line 1 - line 10; claims 1-10 ---	1-3,5, 7-14
X	EP 0 302 484 A (BASF AG) 8 February 1989 see claims 1-3 ---	1-3,5, 7-14
X	EP 0 260 688 A (BASF AG) 23 March 1988 cited in the application see claims 1-3 ---	1-3,5, 7-14
A	US 4 801 629 A (STAVINOH A ET AL.) 31 January 1989 see claims 1-17 -----	1-3,7-14

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 April 1997

Date of mailing of the international search report

2 6.0 5.9 7

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No

96/05769

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 166449 A	02-01-86	US 4522978 A JP 1053858 B JP 61069744 A	11-06-85 15-11-89 10-04-86
EP 302484 A	08-02-89	DE 3726286 A	16-02-89
EP 260688 A	23-03-88	DE 3631839 A DE 3777731 A	31-03-88 30-04-92
US 4801629 A	31-01-89	US 4927878 A	22-05-90

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internat. des Aktenzeichen
P 96/05769

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G63/553 C08F299/04 C08L67/07 C08F290/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08G C08F C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 166 449 A (UNION CARBIDE CORPORATION) 2. Januar 1986 siehe Seite 11, Zeile 1 - Zeile 10; Ansprüche 1-10	1-3,5, 7-14
X	EP 0 302 484 A (BASF AG) 8. Februar 1989 siehe Ansprüche 1-3	1-3,5, 7-14
X	EP 0 260 688 A (BASF AG) 23. März 1988 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3	1-3,5, 7-14
A	US 4 801 629 A (STAVINOH A ET AL.) 31. Januar 1989 siehe Ansprüche 1-17	1-3,7-14

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- * A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- * E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- * L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- * O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- * P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

* T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

* X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

* Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* &* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. April 1997

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26. 05. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/JP 96/05769

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 166449 A	02-01-86	US 4522978 A	11-06-85
		JP 1053858 B	15-11-89
		JP 61069744 A	10-04-86
EP 302484 A	08-02-89	DE 3726286 A	16-02-89
EP 260688 A	23-03-88	DE 3631839 A	31-03-88
		DE 3777731 A	30-04-92
US 4801629 A	31-01-89	US 4927878 A	22-05-90